

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **05-271332**(43)Date of publication of application : **19.10.1993**

(51)Int.Cl.

C08F 8/32**C08F 12/08**(21)Application number : **04-102507**(71)Applicant : **NIPPON STEEL CHEM CO LTD
NIPPON STEEL CORP**(22)Date of filing : **30.03.1992**(72)Inventor : **INABA SHINJI
OISHI HIROSHI
KIMURA MASAO****(54) PRODUCTION OF AMINO GROUP-BEARING STYRENE-BASED POLYMER**

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently obtain under readily available conditions the subject polymer excellent in functionality and reactivity by reaction of a specific functional group-bearing styrene-based polymer with a diamine compound.

CONSTITUTION: The objective polymer can be obtained by reaction between (A) a styrene-based polymer reactive with amino group and having functional group(s) such as carboxyl group or acid anhydride group and (B) a diamine compound such as 4,4'-diaminodiphenyl ether, in the presence of (C)(1) a phosphine compound, (2) a halogen or halogen compound capable of forming a phosphonium salt through reaction with the phosphine compound, and (3) an acid scavenger.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacturing method of the styrene system polymer (A) which has an amino group and the functional group which can react, and the styrene system polymer which has the amino group characterized by making a diamine compound (B) react.

[Claim 2] The manufacturing method of the styrene system polymer which has the amino group according to claim 1 whose reaction the functional group of the styrene system polymer (A) which has an amino group and the functional group which can react is a carboxyl group or an acid-anhydride machine, and is an amidation reaction.

[Claim 3] The manufacturing method of the styrene system polymer which has the halogen which reacts an amidation reaction with a phosphine compound and a phosphine compound, and forms phosphonium salt or a halogenide, and the amino group according to claim 2 performed under existence of an acid supplement agent.

[Claim 4] The manufacturing method of the styrene system polymer which has the amino group according to claim 2 which performs an amidation reaction as a condensing agent under existence of an organic base using a halogenation organic sulfonyl compound.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the new manufacturing method of the styrene system polymer which has an amino group.

[0002]

[Description of the Prior Art] The styrene system polymer which has a functional group at the end is not only usable as a raw material of a copolymer with other polymer, but it is known that itself is usable as engineering plastics and very effective in reforming of adhesives, a paint, mold goods, a resin, and asphalt. For example, the manufacturing method by the radical polymerization of the styrene system polymer which has the styrene system polymer which has a carboxyl group at the end, and a hydroxyl group is indicated by JP,61-64,705,A and JP,61-19,630,A.

[0003] However, in spite of the styrene system polymer which has an amino group at the end having reactivity higher than the styrene system polymer which has a carboxyl group and a hydroxyl group at the end and being able to apply to the above-mentioned use more suitably, it was hard to say that the manufacturing method is generally established until now.

Conventionally, the method of carrying out a polymerization to addition polymerization system polymer using the method of carrying out copolymerization of the vinyl system monomer which has an amino group at a suitable rate as a means to give the amino group, the initiator which has an amino group, or a chain transfer agent is learned. However, by the former method, since the amino group is introduced at random into a polymerization chain, it is hard to become the raw material of a graft copolymer or a block copolymer. Moreover, by the latter method, when the polarity of the initiator which has an amino group, or a chain transfer agent is very high and carries out the polymerization of the polar high polymer, such as acrylic polymer, it dissolves into the solvent to be used, for example, a methanol, and ethanol. Although a polymerization can be carried out easily, in carrying out the polymerization of the polymer of non-polarity like styrene system polymer, the initiator or chain transfer agent which have these amino groups cannot be dissolved into a monomer or the organic solvent of non-polarity, but there is a problem that a polymerization is difficult.

[0004] then -- as the method of introducing the amino group into the end of styrene system polymer -- Kenji Ueda et al. "the collection of the Society of Polymer Science, Japan drafts" -- the reaction is very complicated although the method of using the polystyrene which carried out the polymerization by living polymerization is learned as introduced by the 262nd volume 36th] page (1987) Furthermore, there is a problem that the reactant polymer by which ***** polystyrene is deficient in reactivity when the amino group is introduced only into a piece end and it copolymerization-izes with condensation polymerization system polymer, such as a polyamide, a polyimide, and polyester, by making this into a raw material, and it is not copolymerization-ized remains unescapable, by this method.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As a result of repeating research wholeheartedly that various troubles when manufacturing the styrene system polymer which has an amino group in this appearance should be solved, by introducing into styrene system polymer beforehand the amino group and the functional group which can react, and making this and a diamine compound react, this invention persons could manufacture easily the styrene system polymer which has an amino group, found out that it was suitable also for industrial production, and completed this invention. Therefore, the purpose of this invention is to offer the manufacturing method of the styrene system polymer which has the amino group which can manufacture industrially the styrene system polymer which has an amino group advantageously on easy conditions.

[0006]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention is the manufacturing method of the styrene system polymer (A) which has an amino group and the functional group which can react, and the styrene system polymer which has the amino group to which a diamine compound (B) is made to react.

[0007] Although the styrene system polymer (A) which has the amino group used by this invention and the functional group which can react should just have at least one functional group in the end of the chain, or the middle, it is desirable preferably the piece end of a chain or both ends, and to have in the both ends of a chain more preferably. introducing the amino group into an end, if a functional group exists in the end of styrene system polymer -- possible -- becoming -- the raw material of a block copolymer suitable as a modifier -- ** -- it carries out and is desirable Moreover, if the amino group is introduced into both ends, the reactivity will become high and will become more desirable. And as such an amino group and a functional

group which can react, although a carboxyl group, an acid-anhydride machine, an acid halide machine, an epoxy group, a halide machine, etc. are mentioned, they are a carboxyl group and an acid-anhydride machine preferably.

[0008] moreover, as a basic frame of this styrene system polymer (A) used by this invention A styrene system monomer, i.e., styrene, as shown below, o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, o-, m-, p-ethyl styrene, Alkylation styrene, such as p-tert-butyl styrene, and monochrome crawl styrene, Dichloro styrene, monochrome bromine styrene, dibromo styrene, o-crawl styrene, Halogenation styrene, such as m-crawl styrene and p-crawl styrene You may be the styrene system copolymer which the polymer of monomers, such as an alpha methyl styrene, and the copolymer of these monomers are mentioned [copolymer], and carried out little copolymerization of other other vinyl polymerization system monomers to such a styrene system monomer. As this monomer for copolymerization, for example, a methacrylic ester, an acrylic ester, acrylonitrile, ethylene, a propylene, a chloroethylene, a butadiene, etc. can be used, and, as for the amount used, it is desirable that it is 50 or less % of the weight to the whole monomer.

[0009] As the polymerization method of styrene system polymer (A) for having such an amino group and the functional group which can react The method of adding and carrying out the radical polymerization of the radical polymerization agent which has carboxyl groups, such as azobis SHIANOBA relic ASSHIDO (ACVA), to the above-mentioned monomer, Although the method of carrying out little addition of the vinyl system monomer which has an acid-anhydride machine like a maleic anhydride, and carrying out copolymerization, the method of introducing an epoxy group as the end halt agent in living polymerization using epichlorohydrin, etc. are mentioned What is necessary is just not the thing restricted to the above-mentioned method but the polymerization method which can introduce into a styrene system polymer amino groups, such as a carboxyl group, an acid-anhydride machine, and an epoxy group, and the functional group which can react.

[0010] As a diamine compound (B) used by this invention For example, a - diamino diphenyl-ether, and 4 and 4 '4, 4'-diamino diphenylmethane, - diamino benzophenone, and 4 and 4 '4, 4'-dithio dianiline, - thio dianiline, and 4 and 4'p, p'-ethylene dianiline, 2, 7-diamino fluorene, Although 1, 5-diamino naphthalene, 2, 6-diaminotoluene, 3, 4-diaminotoluene, 1, 5-diamino pentane, 1, 6-diaminohexan, 1, and 8-diamino octanes, etc. such mixture, etc. are mentioned, it is not restricted to these.

[0011] In order to introduce the amino group into styrene system polymer (A) by this invention method About the diamino compound (B) which it is required to make only one amino group of a diamine compound (B) react with styrene system polymer (A), therefore it uses It is desirable that the amino group exists in the excess more than the double-precision equivalent to amino groups, such as a carboxyl group of styrene system polymer (A) and an acid-anhydride machine, and the functional group which can react, and it is desirable to exist in an excess more than the 10 time equivalent more preferably. It is because it becomes impossible for each amino group of both diamine compounds (B) to react, and for the amino group of this diamine compound (B) to introduce the amino group of the desired number of substituents into polymer in this case under with the double-precision equivalent.

[0012] About the method to which the styrene system polymer (A) which has an amino group and the functional group which can react in this invention method, and a diamine compound (B) are made to react, when the functional groups of styrene system polymer (A) are a carboxyl group, an acid halide machine, an acid-anhydride machine, etc., an amidation reaction can be used, and in the case of an epoxy group or a halide machine, a well-known reaction like ring opening reaction or a condensation reaction can be used. Here, about the case where functional groups are a carboxyl group, an acid halide machine, an acid-anhydride machine, etc., the method of performing an amidation reaction to the bottom of existence of the halogen which reacts with a phosphine compound and this phosphine compound in ** solvent, and forms phosphonium salt or a halogenide, and an acid supplement agent, the method of performing an amidation reaction as a condensing agent to the bottom of existence of ** organic base using a halogenation organic sulfonyl compound, etc. are mentioned.

[0013] and if the method of the above-mentioned ** is explained more to a detail, as a phosphine compound to be used For example, triphenyl phosphine, a tris (4-methoxyphenyl) phosphine, A tris (2, 6-dimethoxy phenyl) phosphine, a tris (2, 4, 6-trimethoxyphenyl) phosphine, Diphenylphosphine, diphenylphosphine (2, 6-dimethoxy phenyl), (2-methoxyphenyl) Although a tree n-propyl phosphine, a tree ISO-propyl phosphine, a tree n-butyl phosphine, a tree tert-butyl phosphine, a trioctyl phosphine, etc. are mentioned, it is not limited to these. Moreover, although Cl, Br, I, etc. are desirable as a halogen and hexa chloroethane, hexa bromine ethane, etc. are mentioned as a halogenated compound, it is not limited to these. Furthermore, as an acid supplement agent, although organic strong-base nature compounds, such as tertiary amines, such as a triethylamine, tributylamine, and a pyridine, DBU, and DBN, etc. are mentioned, it is not limited to these, for example. Moreover, as a solvent to be used, aromatic hydrocarbons, such as polar solvents, such as a chlorine-based solvent like chlorobenzene, o-dichlorobenzene, a carbon tetrachloride, a dichloromethane, 1, 2-dichloroethane, and a tetrachloroethane, and a pyridine, a dimethylacetamide, gamma-butyrolactone, dimethyl sulfoxide, a sulfolane, hexamethylphosphoramide, and benzene, toluene, a xylene, are mentioned.

[0014] Furthermore, in the amidation reaction of the above-mentioned **, the reaction operation shown below can be chosen suitably.

(1) The method to which teach a phosphine compound, a halogen, or a halogenated compound to a reactor, and next insert styrene system polymer (A) in, and add an aromatic compound (B) and an acid supplement agent, and they are made to react after that.

(2) A phosphine compound, a halogen or a halogenated compound, and the method to which teach styrene system polymer (A) simultaneously to a reactor, and add an aromatic compound (B) and an acid supplement agent, and they are made to react

after that.

(3) The method to which teach a phosphine compound, a halogen or a halogenated compound, and styrene system polymer (A) and an aromatic compound (B) simultaneously to a reactor, and add an acid supplement agent and it is made to react after that.

The method of the above (3) from the simplicity of reaction operation is desirable, and in order to prevent degradation of the acid supplement agent by the rapid reaction in that case, it is desirable to add an acid supplement agent, spending 1/10 or more time of overall-reaction time. And since each component is dissolved in advance into the aforementioned solvent in case each component is inserted in a reactor, it may insert in a reactor, and you may insert a part or all of each component in the reactor which filled the solvent or the solution with the solid state. Moreover, you may insert in a reactor by making a part of component into a gaseous state, or may insert with such combination. As for the solution concentration of reaction time, it is usually preferably desirable that it is 3 - 30 % of the weight one to 40% of the weight. Although the reaction condition in this method changes with the kind of the kind of styrene system polymer (A) to be used, molecular weight, concentration, and functional group or the number of functional groups, kinds of a phosphine compound, a halogen or a halogenide, an acid supplement agent, and solvent, etc., the range of it is usually -30-120 degrees C preferably the reaction temperature of -30-150 degrees C. If reaction temperature is lower than -30 degrees C, a reaction cannot advance easily, if higher than 120 degrees C, a reaction will advance rapidly, an acid supplement agent deteriorates, and it becomes easy to color. Moreover, although usually carried out under an ordinary pressure about a pressure, even if it is under reduced pressure, you may be under pressurization. Reaction time is 3 minutes - 5 hours preferably for 1 minute to 10 hours.

[0015] When the method of the above-mentioned ** is explained in detail, as an organic base to be used Next, a triethylamine, Organic strong-base nature compounds, such as tertiary amines, such as tributylamine and a pyridine, and DBU, DBN, an imidazole compound, etc. are mentioned. in this imidazole compound Preferably An N-cyano ethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole, An N-cyano ethyl-2-methyl imidazole, an N-cyano ethyl-2-ethyl imidazole, Although N-substitution imidazole and especially N-alkylation imidazole are still more desirable, they are not necessarily an N-cyano ethyl-4-methyl imidazole, a 2-phenyl-4-methyl-5-hydroxymethyl imidazole, and the thing limited to this. Moreover, as a halogenation organic sulfonyl compound used by the method of this **, it is the following general formula (C).
R-SO₂-X (C)

(However, an alkyl group, an aryl group, an aralkyl machine, or a cyclohexyl machine is shown by the inside R of a formula, and X shows a halogen atom) The compound shown is desirable. Although p-tosyl chloride, phenyl sulfonyl chloride, p-BUOMO phenyl sulfonyl chloride, etc. are specifically mentioned, especially the thing whose R of a general formula (C) is an alkyl group, an aryl group, and a benzyl is desirable especially. The reaction of this ** can be performed if needed by the solvent system and solution concentration which were mentioned to the above-mentioned **. Moreover, although the reaction condition in the reaction of this ** changes with the number of the kind of styrene system polymer (A) to be used, molecular weight, concentration, a carboxyl group, or acid-anhydride machines, kinds of an imidazole compound, a halogenation organic sulfonyl compound, a phosphine compound, and solvent, etc., the range of it is usually -30-120 degrees C preferably the reaction temperature of -30-150 degrees C. If a reaction cannot advance easily at less than -30 degrees C and reaction temperature is higher than 120 degrees C, a reaction rate will be too quick, a catalyst will deteriorate, and it will be easy to color. Although a pressure is usually performed under an ordinary pressure, you may carry it out under reduced pressure and pressurization. Reaction time is 3 minutes - 5 hours preferably for 1 minute to 10 hours.

[0016] The styrene system polymer which has the amino group obtained by this invention method can use itself as engineering plastics, and can also present the raw material of a block copolymer or a graft copolymer with it, and is very useful to reforming of adhesives, a paint, mold goods, a resin, and asphalt. [0017]

[Example] Hereafter, the example of reference, an example, and the example of comparison explain this invention method in detail concretely.

[0018] ACVA was used as the example 1 of reference - a 3 radical-polymerization agent, and the polymerization of the styrene monomer was carried out at 90 degrees C. By changing the concentration of this ACVA, the polymerization of the polystyrene (PS-COOH) of the following molecular weight which has a carboxyl group was carried out to the end. In addition, by the gel permeation chromatography (GPC) which carried out the calibration with mono dispersion polystyrene (TOSOH CORP. make), respectively, a tetrahydrofuran is used for the number average molecular weight (Mn) and weight average molecular weight (Mw) of styrene system polymer which have a carboxyl group at this end as a mobile phase, and RI detector is used for them as a detector, and they measure it by elution speed 1.0 ml/min. Moreover, the average number of the end functional group which polymer 1 molecule has used Automatic-titrator (Mitsubishi GT-05 type) Chemicals Industry, and it carried out the fixed quantity by carrying out the neutralization titration of the polymer solution in sodium-hydroxide solution.

Mn Mw -COOH basis (an individual/1 molecule)

Example 1 of reference: 5,000 12,000 1.6 Example 2 of reference: 30,000 61,000 2.0 Example 3 of reference: 71,000

13,800 2.0 [0019] the following came out of the polystyrene (1mmol) which has a carboxyl group at the end which carried out the polymerization in an example 1 - the examples 1-3 of 3 reference, the 4 and 4'-diamino diphenyl ether (20mmol), and triphenyl phosphine and a hexachloroethane (each 6mmol) comparatively, it taught the eggplant type flask, 1 and 2-dichloroethane was added, and it ****ed in the PS-COOH solution 20% of the weight It agitates at a room temperature, blowing the nitrogen gas dried in this eggplant type flask, and a triethylamine (6mmol) is added over about 15 minutes, after

the addition end, churning was further continued for 45 minutes at the room temperature, and the reaction was terminated. The reaction solution was diluted with chloroform 4 times after the reaction end, it poured in into the methanol of the 5 time weight of reaction mixture, and the polymer in reaction mixture was settled. Then, polymer was carried out the ** exception, then indirect desulfurization mind was performed at 1mmHg and 70 degrees C on the 3rd, volatile matter was removed, and the polystyrene which has an amino group at the end was obtained. The fixed quantity of the amino group of the end of this polystyrene carried out the neutralization titration of the polymer which amidated like the example of reference, and asked for it by quantifying the number of an unreacted carboxyl group.

Mn Mw -NH₂ Machine (an individual/1 molecule)

Example 1: 5,500 12,000 1.6 Example 2: 32,000 66,000 2.0 Example 3: 71,000 14,000 2.0 [0020] It agitated for 30 minutes at the room temperature, having added the pyridine (5ml) solution of N-methyl imidazole (0.075mmol), and blowing nitrogen gas into the pyridine (10ml) solution of an example 4 - 6 p-toluenesulfonic-acid chloride (0.09mmol). PS-COOH (0.05mmol) which carried out the polymerization in the examples 1-3 of reference was dissolved in the pyridine, it considered as the solution 20%, this was added in the above-mentioned solution, and it agitated under the nitrogen air current for 10 minutes. Next, the 4 and 4'-diamino diphenyl ether (0.5mmol) was dissolved into the 10ml pyridine, this was added to the system of reaction, and it agitated at the room temperature for about 3 hours. Polymer was collected like examples 1-3 after the reaction end, and the number of the Mn, Mw, and amino group was measured. The result was as follows.

Mn Mw -NH₂ Machine (an individual/1 molecule)

Example 4: 5,400 12,000 1.5 Example 5: 34,000 67,000 2.0 Example 6: 72,000 14,000 2.0 [0021] It became clear that the styrene system polymer which has an amino group by this invention method can be manufactured easily so that clearly from examples 1-6.

[0022]

[Effect of the Invention] According to this invention method, on easy conditions, the styrene system polymer which has an amino group can be manufactured, and it can apply suitable also for industrial production rather than the conventional process. And according to this invention method, the styrene system polymer (A) which has only one carboxyl group can be used for the end manufactured by the well-known method, and the new styrene system polymer which has only one amino group at the end can also be manufactured. The raw material of a block copolymer and a graft copolymer can be presented with it the styrene system polymer which has the amino group obtained by this invention method not only can use itself as engineering plastics, but, therefore it is very useful to reforming, such as adhesives, a paint, mold goods, a resin, and asphalt. Especially the styrene system polymer that has only one amino group at the end can be used for the conventional end as a raw material of the more suitable block copolymer as a modifier as compared with the styrene system polymer which has an amino group.

[Translation done.]

DERWENT-ACC-NO: 1993-365270

DERWENT-WEEK: 199346

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prod'n. of amino gp.-contg. styrene polymers useful for modifying adhesives, paints etc. - comprises reacting styrene! polymers contg. amino reactive functional gps. with di:amine cpds., also useful for mfg. block or graft copolymers

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON STEEL CHEM CO[YAWH] , NIPPON STEEL CORP[YAWA]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0102507 (March 30, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 05271332 A	October 19, 1993	N/A	005	C08F 008/32

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 05271332A	N/A	1992JP-0102507	March 30, 1992

INT-CL (IPC): C08F008/32, C08F012/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05271332A

BASIC-ABSTRACT:

Prod'n. of amino gp.-contg. styrene polymers comprises reacting (A) styrene polymers contg. amino gp.- reactive functional gps. with (B) diamine cpds.

Pref., functional gps. are carboxyl or acid anhydride gps., and the reaction is by amidation. Amidation is performed in the presence of (C) phosphine cpds., (D) halogens or halides reacting with phosphine cpds. to form phosphonium salts, and (E) acid-supplementing agents. Pref., amidation is performed in the presence of (F) organic bases and (G) halogenated organic sulphonyl cps. as condensing agents.

More specifically, (B) are used in amts. of at lest 2 (at least 10) times equiv. to amino-reactive functional gp. of (A).

USE/ADVANTAGE - The styrene polymers are used as functional resins, for the mfr. of block copolymers and graft copolymers which are useful for modification of adhesive, paint, mouldings, resins and asphalts. They are produced easily.

In an example, one mmole of terminal carboxy gp.-contg. polystyrene (Mn 5000, Mw 12,000, -COOH 1.6/mol.) (PS-COOH), 20 mmoles of 4,4'-diamino-diphenyl ether,

6 mmoles of triphenylphosphine and 6 mmoles of hexachloroethane were charged to a flask. 1,2-dichloroethane was added to the mixt. to form a 20 wt.% PS-COOH soln. While dry N2 was introduced into the flask, the contents were stirred at room temp. 6 mmoles of triethylamine were added to the flask over 15 minutes. The reaction mixt. was stirred at room temp. for 45 minutes. The reaction soln. was diluted with chloroform by 4 times and poured into methanol. The polymer deposited was filtered out, deaired at 70 deg.C/1 mmHg for 3 days. The terminal amino gp.-contg. polystyrene contained 1,6 NH2 gp/mol.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PRODUCE AMINO GROUP CONTAIN STYRENE POLYMER USEFUL MODIFIED

ADHESIVE PAINT COMPRISE REACT POLYSTYRENE POLYMER CONTAIN AMINO

REACT FUNCTION GROUP DI AMINE COMPOUND USEFUL MANUFACTURE BLOCK

GRAFT COPOLYMER

DERWENT-CLASS: A13 G02 G03 H08

CPI-CODES: A04-C01A; A10-E01; G02-A02D4; G03-B02D3; H08-B;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0275S; 1013S; 1408S; 1850S

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; G1796 G1672 G1649 D01 F09 F07 G1810 G1809 F10 D19 D18 D50
D95 F34 F70 H0204 ; H0044*R H0011 ; H0088 H0011 ; S9999 S1434

Polymer Index [1.2]

017 ; Q9999 Q6644*R ; Q9999 Q7158*R Q7114 ; ND08 ; K9745*R

Polymer Index [2.1]

017 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58
D88 ; H0000 ; M9999 M2153*R ; M9999 M2062 ; M9999 M2028 ; L9999
L2391 ; L9999 L2028 ; H0191 ; P1741 ; P1752

Polymer Index [2.2]

017 ; G0102*R G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 ; H0000 ; H0011*R ;
M9999 M2028 ; M9999 M2153*R ; M9999 M2062 ; L9999 L2153*R ; L9999
L2028 ; L9999 L2062 ; H0191 ; P1741

Polymer Index [2.3]

017 ; R09389 G1683 G1672 G1649 D01 D19 D18 D32 D50 D92 F09 F07 F34
; H0226

Polymer Index [3.1]

017 ; G3612 G3601 P0599 D01

Polymer Index [3.2]

017 ; K9745*R

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0002 0003 0030 0218 0228 0297 0298 0304 1747 1983 2000 2014 2022
2180 2197 2198 2207 2545 2682 2718 2792 3123

Multipunch Codes: 017 03& 034 036 037 040 086 163 185 191 206 476 477 55& 609
656 724 017 034 055 056 231 24& 250 31- 359 688 724 017 040 251

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-271332

(43)公開日 平成5年(1993)10月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/32	M H N	7167-4 J		
12/08	M J T	7211-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-102507	(71)出願人	000006644 新日鐵化学株式会社 東京都中央区銀座5丁目13番16号
(22)出願日	平成4年(1992)3月30日	(71)出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
		(72)発明者	稲葉 真司 神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日本製鐵株式会社先端技術研究所内
		(72)発明者	大石 浩 神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日本製鐵株式会社先端技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 成瀬 勝夫 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アミノ基を有するスチレン系ポリマーの製造法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、アミノ基を有するスチレン系ポリマーを容易な条件で工業的に有利に製造することができるアミノ基を有するスチレン系ポリマーの製造法を提供する。

【構成】 アミノ基と反応し得る官能基を有するスチレン系ポリマー (A) と、ジアミン化合物 (B) とを反応させるアミノ基を有するスチレン系ポリマーの製造法である。

【効果】 従来の製法よりも容易な条件でアミノ基を有するスチレン系ポリマーを製造することができ、工業的生産にも好適に応用できる。そして、本発明方法で得られたアミノ基を有するスチレン系ポリマーは、それ自体を機能性樹脂として利用できるばかりでなく、ブロック共重合体、グラフト共重合体の原料に供することができ、従って、接着剤、塗料、成形品、樹脂、アスファルト類等の改質に極めて有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アミノ基と反応し得る官能基を有するスチレン系ポリマー（A）と、ジアミン化合物（B）とを反応させることを特徴とするアミノ基を有するスチレン系ポリマーの製造法。

【請求項2】 アミノ基と反応し得る官能基を有するスチレン系ポリマー（A）の官能基が、カルボキシル基若しくは酸無水物基であり、反応がアミド化反応である請求項1記載のアミノ基を有するスチレン系ポリマーの製造法。

【請求項3】 アミド化反応を、ホスフィン化合物、ホスフィン化合物と反応してホスホニウム塩を形成するハロゲン又はハロゲン化合物、及び、酸補足剤の存在下で行なう請求項2記載のアミノ基を有するスチレン系ポリマーの製造法。

【請求項4】 アミド化反応を、有機塩基の存在下で縮合剤としてハロゲン化有機スルホニル化合物を使用して行なう請求項2記載のアミノ基を有するスチレン系ポリマーの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アミノ基を有するスチレン系ポリマーの新規な製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】末端に官能基を有するスチレン系ポリマーは、他のポリマーとの共重合体の原料として使用可能であるのみならず、それ自体が機能性樹脂として使用可能であり、接着剤、塗料、成形品、樹脂、アスファルト類の改質に極めて有効であることが知られている。例えば、特開昭61-64,705号公報や特開61-19,630号公報には末端にカルボキシル基を有するスチレン系ポリマーや水酸基を有するスチレン系ポリマーのラジカル重合による製造法が開示されている。

【0003】しかるに、末端にアミノ基を有するスチレン系ポリマーは、末端にカルボキシル基や水酸基を有するスチレン系ポリマーよりも反応性が高く、より好適に上記の用途に応用できるものであるにもかかわらず、その製造法は、これまでに一般的に確立しているとは言い難かった。従来、付加重合系ポリマーにアミノ基を付与する手段としては、アミノ基を有するビニル系モノマーを適当な割合で共重合させる方法や、アミノ基を有する開始剤や連鎖移動剤を使用して重合する方法が知られている。しかしながら、前者の方法では、アミノ基が重合鎖中にランダムに導入されるため、グラフト共重合体やブロック共重合体の原料にはなり難い。また、後者の方法では、アミノ基を有する開始剤や連鎖移動剤の極性が非常に高く、アクリル系ポリマー等の極性の高いポリマーを重合する場合には使用する溶媒、例えばメタノールやエタノール中に溶解して容易に重合することができるが、スチレン系ポリマーのように非極性のポリマーを重

合する場合には、これらアミノ基を有する開始剤や連鎖移動剤をモノマーや非極性の有機溶媒中に溶解することができず、重合が困難であるという問題がある。

【0004】そこで、スチレン系ポリマーの末端にアミノ基を導入する方法としては、植田健治ら「高分子学会予稿集」第36巻第262頁（1987）で紹介されているように、リビング重合で重合したポリスチレンを使用する方法が知られているが、その反応は極めて複雑なものである。更に、この方法によって得らるポリスチレンは、片末端にのみアミノ基が導入されたものであり、これを原料としてポリアミド、ポリイミド、ポリエステル等の縮重合系ポリマーと共重合化する場合には、反応性が乏しくて共重合化されていない反応性ポリマーが不可避免的に残留するという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、この様にアミノ基を有するスチレン系ポリマーを製造する上での種々の問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、スチレン系ポリマーに予めアミノ基と反応し得る官能基を導入しておき、これとジアミン化合物とを反応させることにより、アミノ基を有するスチレン系ポリマーを容易に製造することができ、工業的生産にも好適であることを見出し、本発明を完成した。従って、本発明の目的は、アミノ基を有するスチレン系ポリマーを容易な条件で工業的に有利に製造することができるアミノ基を有するスチレン系ポリマーの製造法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、アミノ基と反応し得る官能基を有するスチレン系ポリマー（A）と、ジアミン化合物（B）とを反応させるアミノ基を有するスチレン系ポリマーの製造法である。

【0007】本発明で使用するアミノ基と反応し得る官能基を有するスチレン系ポリマー（A）は、その分子鎖の末端若しくは中間に少なくとも1個の官能基を有していればよいが、好ましくは、分子鎖の片末端若しくは両末端、より好ましくは分子鎖の両末端に有していることが望ましい。スチレン系ポリマーの末端に官能基が存在すると、末端にアミノ基を導入することが可能になり、改質剤として好適なブロック共重合体の原料として好ましいものである。また、両末端にアミノ基を導入すればその反応性が高くなってより好ましいものとなる。そして、このようなアミノ基と反応し得る官能基としては、カルボキシル基、酸無水物基、酸ハライド基、エポキシ基、ハライド基等が挙げられるが、好ましくはカルボキシル基や酸無水物基である。

【0008】また、本発明で使用するこのスチレン系ポリマー（A）の基本骨格としては、次に示す様なスチレン系モノマー、すなわち、スチレンや、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-*tert*-ブチル

スチレン等のアルキル化スチレンや、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノブロムスチレン、ジブロムスチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン等のハロゲン化スチレンや、 α -メチルスチレン等のモノマーの重合体やこれらのモノマーの共重合体が挙げられ、また、この様なスチレン系モノマーにそれ以外の他のビニル重合系モノマーを少量共重合させたスチレン系共重合体であってもよい。この共重合用モノマーとしては、例えば、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、クロロエチレン、ブタジエン等が使用でき、その使用量はモノマー全体に対して50重量%以下であることが望ましい。

【0009】この様なアミノ基と反応し得る官能基を有するスチレン系ポリマー(A)の重合法としては、上記のモノマーにアゾビスシアノバレリクアジド(ACVA)等のカルボキシル基を有するラジカル重合剤を添加してラジカル重合させる方法や、無水マレイン酸のような酸無水物基を有するビニル系モノマーを少量添加して共重合させる方法や、リビング重合においてその末端停止剤としてエピクロヒドリンを使用しエポキシ基を導入する方法等が挙げられるが、上記の方法に限られるものではなく、スチレン系重合体にカルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基等のアミノ基と反応し得る官能基を導入できる重合法であればよい。

【0010】本発明で使用するジアミン化合物(B)としては、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジチオジアニリン、4,4'-チオジアニリン、p,p'-エチレンジアニリン、2,7-ジアミノフルオレン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノトルエン、3,4-ジアミノトルエン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,8-ジアミノオクタン等やこれらの混合物等が挙げられるが、これらに限られるものではない。

【0011】本発明方法によりスチレン系ポリマー(A)にアミノ基を導入するためには、ジアミン化合物(B)の一方のアミノ基のみをスチレン系ポリマー(A)と反応させることが必要であり、従って使用するジアミン化合物(B)については、スチレン系ポリマー(A)のカルボキシル基や酸無水物基等のアミノ基と反応し得る官能基に対して、アミノ基が2倍当量以上の過剰に存在することが好ましく、より好ましくは10倍当量以上過剰に存在することが望ましい。このジアミン化合物(B)のアミノ基が2倍当量未満ではジアミン化合物(B)の両方のアミノ基が何れも反応してしまう可能性があり、この場合にはポリマー中に所望の置換基数のアミノ基を導入できなくなるからである。

【0012】本発明方法においてアミノ基と反応し得る

官能基を有するスチレン系ポリマー(A)とジアミン化合物(B)とを反応させる方法については、スチレン系ポリマー(A)の官能基がカルボキシル基、酸ハライド基、酸無水物基等である場合にはアミド化反応を利用し、また、エポキシ基やハライド基の場合には開環反応や縮合反応のような公知の反応を利用することができる。ここで、官能基がカルボキシル基、酸ハライド基、酸無水物基等である場合については、①溶媒中でホスフィン化合物、このホスフィン化合物と反応してホスホニウム塩を形成するハロゲン又はハロゲン化合物及び酸補足剤の存在下にアミド化反応を行う方法や、②有機塩基の存在下に縮合剤としてハロゲン化有機スルホニル化合物を使用してアミド化反応を行う方法等が挙げられる。

【0013】そして、上記①の方法についてより詳細に説明すると、使用するホスフィン化合物としては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(2,6-ジメトキシフェニル)ホスフィン、トリス(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィン、(2-メトキシフェニル)ジフェニルホスフィン、(2,6-ジメトキシフェニル)ジフェニルホスフィン、トリ-n-プロピルホスフィン、トリイソ-n-プロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリtert-ブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、ハロゲンとしてはCl、Br、I等が好ましく、ハロゲン化合物としてはヘキサクロエタン、ヘキサブロムエタン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。更に、酸補足剤としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン等の第三級アミン類や、DBUやDBN等の有機強塩基性化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、使用する溶媒としては、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、四塩化炭素、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエタンのような塩素系溶媒や、ピリジン、ジメチルアセトアミド、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルホスホルアミド等のような極性溶媒や、ベンゼン、トルエン、キシレン等のような芳香族炭化水素が挙げられる。

【0014】更に、上記①のアミド化反応においては、以下に示す反応操作を適宜選択することができる。

(1)ホスフィン化合物とハロゲン又はハロゲン化合物とを反応器に仕込み、次にスチレン系ポリマー(A)を装入し、その後に芳香族化合物(B)と酸補足剤とを加えて反応させる方法。

(2)ホスフィン化合物と、ハロゲン又はハロゲン化合物と、スチレン系ポリマー(A)とを同時に反応器に仕込み、その後に芳香族化合物(B)と酸補足剤を加えて反応させる方法。

(3)ホスフィン化合物と、ハロゲン又はハロゲン化合物

物と、スチレン系ポリマー（A）と、芳香族化合物（B）とを同時に反応器に仕込み、その後に酸補足剤を加えて反応させる方法。

反応操作の簡便さからは上記（3）の方法が好ましく、その場合、急激な反応による酸補足剤の劣化を防止するために、酸補足剤を全反応時間の1/10以上の時間をかけて添加することが望ましい。そして、各成分を反応器に装入する際には、各成分を前記の溶媒中に事前に溶解させてから反応器に装入してもよいし、各成分の一部あるいは全部を固体状態で溶媒あるいは溶液を満たした反応器に挿入してもよい。また、成分の一部を気体状態として反応器に挿入してもよいし、あるいは、これらの組合せによって挿入してもよい。反応時の溶液濃度は、通常1～40重量%、好ましくは3～30重量%であることが望ましい。この方法における反応条件は、使用するスチレン系ポリマー（A）の種類、分子量、濃度、官能基の種類若しくは官能基の数や、ホスフィン化合物、ハロゲン又はハロゲン化合物、酸補足剤、溶媒の種類等により異なるが、通常は反応温度-30～150℃、好ましくは-30～120℃の範囲である。反応温度が-30℃より低いと反応が進行し難く、120℃より高いと反応が急激に進行し、酸補足剤が劣化して着色し易くなる。また、圧力については、通常常圧下で行うが、減圧下であっても、加圧下であってもよい。反応時間は1分～10時間、好ましくは3分～5時間である。

【0015】次に、上記②の方法について詳細に説明すると、使用する有機塩基としてはトリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン等の第三級アミン類や、DBU、DBN等の有機強塩基性化合物や、イミダゾール化合物等が挙げられ、このイミダゾール化合物の中では、好ましくはN-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、N-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、N-シアノエチル-2-エチルイミダゾール、N-シアノエチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、更には、N-置換イミダゾール、N-アルキル置換イミダゾールが特に好ましいが、必ずしもこれに限定されるものではない。また、この②の方法で使用するハロゲン化有機スルホニル化合物としては、下記一般式（C）



（但し、式中Rはアルキル基、アリール基、アラルキル基又はシクロヘキシル基を示し、Xはハロゲン原子を示す

*す）で示される化合物が好ましい。具体的にはp-トルエンスルホニルクロライド、フェニルスルホニルクロライド、p-ブロモフェニルスルホニルクロライド等が挙げられるが、なかでも、一般式（C）のRがアルキル基、アリール基及びベンジル基であるものが特に好ましい。この②の反応は、必要に応じて、上記①に挙げた溶媒系及び溶液濃度で行うことができる。また、この②の反応における反応条件は、使用するスチレン系ポリマー（A）の種類、分子量、濃度、カルボキシル基若しくは酸無水物基の数や、イミダゾール化合物、ハロゲン化有機スルホニル化合物、ホスフィン化合物、溶媒の種類等により異なるが、通常は反応温度-30～150℃、好ましくは-30～120℃の範囲である。反応温度が-30℃未満では反応が進行し難く、また、120℃より高いと、反応速度が速すぎて触媒が劣化し、着色しやすい。圧力は、通常常圧下で行うが、減圧下、加圧下で実施してもよい。反応時間は1分～10時間、好ましくは3分～5時間である。

【0016】本発明方法で得られたアミノ基を有するスチレン系ポリマーは、それ自体を機能性樹脂として利用でき、また、ブロック共重合体やグラフト共重合体の原料に供することもでき、接着剤、塗料、成形品、樹脂、アスファルト類の改質に極めて有用である

【0017】

【実施例】以下、参考例、実施例及び比較例により、本発明方法を具体的に詳細に説明する。

【0018】参考例1～3

ラジカル重合剤としてACVAを使用し、スチレンモノマーを90℃で重合した。このACVAの濃度を变化させることにより、末端にカルボキシル基を有する下記の分子量のポリスチレン（PS-COOH）を重合した。なお、この末端にカルボキシル基を有するスチレン系ポリマーの数平均分子量（Mn）及び重量平均分子量（Mw）は、それぞれ単分散ポリスチレン（東ソー社製）でキャリブレーションしたゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により、移動相としてテトラヒドロフランを使用し、また、検出器としてRI検出器を使用して、溶出速度1.0ml/minで測定したものである。また、ポリマー1分子が有する末端官能基の平均個数は、自動滴定装置（三菱製GT-05型）化成工業（株）を使用し、ポリマー溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定することにより定量した。

	Mn	Mw	-COOH基（個/1分子）
参考例1：	5,000	12,000	1.6
参考例2：	30,000	61,000	2.0
参考例3：	71,000	13,800	2.0

【0019】実施例1～3

参考例1～3で重合した末端にカルボキシル基を有するポリスチレン（1mmol）と、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（20mmol）と、トリフェニルホ

※スフィン及びヘキサクロロエタン（各々6mmol）とを以下の割合でナス型フラスコに仕込み、1,2-ジクロロエタンを添加して20重量%PS-COOH溶液とした。このナス型フラスコ中に乾燥した窒素ガスを吹き

7

込みながら室温で攪拌し、トリエチルアミン(6mmol)を約15分かけて添加し、添加終了後、更に室温で45分間攪拌を継続して反応を終了させた。反応終了後、反応溶液をクロロホルムで4倍に希釈し、反応液の5倍重量のメタノール中に注入し、反応混合物中のポリマーを沈澱させた。その後、ポリマーを分別し、洗い *

	Mn	Mw	-NH ₂ 基(個/1分子)
実施例1:	5,500	12,000	1.6
実施例2:	32,000	66,000	2.0
実施例3:	71,000	14,000	2.0

【0020】実施例4~6

p-トルエンスルホン酸クロライド(0.09mmol)のピリジン(10ml)溶液中に、N-メチルイミダゾール(0.075mmol)のピリジン(5ml)溶液を加え、窒素ガスを吹き込みながら室温で30分間攪拌した。参考例1~3で重合したPS-COOH(0.05mmol)をピリジンに溶解して20%溶液※

	Mn	Mw	-NH ₂ 基(個/1分子)
実施例4:	5,400	12,000	1.5
実施例5:	34,000	67,000	2.0
実施例6:	72,000	14,000	2.0

【0021】実施例1~6から明らかなように、本発明方法によりアミノ基を有するスチレン系ポリマーを容易に製造できることが判明した。

【0022】

【発明の効果】本発明方法によれば、従来の製法よりも容易な条件でアミノ基を有するスチレン系ポリマーを製造することができ、工業的生産にも好適に応用できる。そして、本発明方法によれば、公知の方法で製造した末端にただ一つのカルボキシル基を有するスチレン系ポリマー(A)を使用して、末端にただ一つのアミノ基を有★

8

*て、1mmHg、70℃で3日間脱気を行って揮発分を除去し、末端にアミノ基を有するポリスチレンを得た。このポリスチレンの末端のアミノ基の定量は、アミド化したポリマーを参考例と同様にして中和滴定し、未反応カルボキシル基の個数を定量化することにより求めた。

※とし、これを上記の溶液に添加して10分間窒素気流下で攪拌した。次に、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(0.5mmol)を10mlのピリジン中に溶解し、これを反応系に添加して約3時間室温で攪拌した。反応終了後、実施例1~3と同様にしてポリマーを回収し、そのMn、Mw及びアミノ基の個数を測定した。結果は次の通りであった。

-NH₂ 基(個/1分子)

★する新規なスチレン系ポリマーを製造することもできる。本発明方法で得られたアミノ基を有するスチレン系ポリマーは、それ自体を機能性樹脂として利用できるばかりでなく、ブロック共重合体、グラフト共重合体の原料に供することができ、従って、接着剤、塗料、成形品、樹脂、アスファルト類等の改質に極めて有用である。特に、末端にただ一つのアミノ基を有するスチレン系ポリマーは、従来の末端にアミノ基を有するスチレン系ポリマーに比較して、改質剤としてより好適なブロック共重合体の原料として使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 木村 正生

神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日本製鐵株式会社先端技術研究所内